

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА СРЕДНЕПОЛЕВОЙ ТЕОРИИ КРИТИЧЕСКИХ ТОЧЕК ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ

Ю.Д.Шибанов, Л.И.Комаричева

Впервые проведены экспериментальные исследования критического значения эффективного параметра взаимодействия $\chi_{кр}^{\text{эфф}}$ и критической концентрации $\phi_{кр}$ в зависимости от степеней полимеризации компонентов в смесях полимеров. Результаты сравниваются с предсказаниями среднеполевой теории и машинного моделирования.

Критические явления при различных фазовых переходах широко изучаются в низкомолекулярных веществах и смесях ¹, а также в растворах полимеров (см., например ^{2, 3}). В наиболее общем классе смесей – смесях полимеров (при частном значении степени полимеризации $r_i (i = 1, 2)$ одного или двух компонентов равной 1, они соответствуют растворам полимеров или низкомолекулярным смесям) – возникает вопрос о положении критических точек расслоения $\chi_{кр}$ и $\phi_{кр}$ в зависимости от r_i обоих компонентов. До настоящего времени существует лишь одна теория, предсказывающая эту зависимость, среднеполевая теория Флори–Хаггинса–Скотта (ФХС) ^{4–6}. Недавно предсказания этой теории были проверены моделированием по методу Монте-Карло и было установлено сильное расхождение с предсказаниями среднеполевой теории ^{7, 8}. Данная работа посвящена экспериментальному изучению зависимостей параметров критических точек от r_i смесей короткоцепных полимеров и их сравнению с предсказаниями теории ФХС и машинного моделирования.

Эксперименты проводили на смесях полипропиленгликоля (r_1 до 21) и полиэтиленгликоля (r_2 до 91) с узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 1,11 – 1,34$). Эффективные значения параметра взаимодействия Хаггинса $\chi^{\text{эфф}}$ определяли из измеренных фазовых диаграмм смесей ⁹. Их зависимость от температуры хорошо описывается выражением

$$\chi^{\text{эфф}} = a + b/T,$$

где коэффициенты a и b зависят от r_i . Значения $\chi_{кр}^{\text{эфф}}$ определяли из значений $\chi^{\text{эфф}}$ соответствующих верхней критической температуре расслоения. Температуру контролировали с точностью $\pm 0,1$ К. Критические концентрации измеряли прямым методом отношения объемов фаз.

Теория ФХС дает следующую зависимость $\chi_{кр}$ от r_i ^{4–6, 10}

$$\chi_{кр}^{\text{ФХС}} = \frac{1}{2} (r_1^{-1/2} + r_2^{-1/2})^2. \quad (1)$$

Сравнение $\chi_{кр}^{\text{эфф}}$ с $\chi_{кр}^{\text{ФХС}}$ проведено на рис. 1. Формула (1) неплохо описывает экспериментальные значения $\chi_{кр}^{\text{эфф}}$ при достаточно высоких r_i (при $r_i \geq 20$). Наблюдаемое систематическое превышение $\chi_{кр}^{\text{эфф}}$ над $\chi_{кр}^{\text{ФХС}}$ невелико и составляет примерно 3%. Столь малое отклонение противоречит данным моделирования на решетке смесей полимеров примерно с теми же r_i , где даже в отсутствие вакансий превышение составляло около 100% ^{7, 8}. Сильное расхождение результатов эксперимента и моделирования может быть связано с тем, что моделирование проводилось на кубической решетке, которая не отражает непрерывность реальной системы, в то время как формулы теории ФХС могут быть получены вне рамок решеточных моделей ².

При уменьшении r_i (ниже примерно 20) различие между $\chi_{кр}^{\text{эфф}}$ и $\chi_{кр}^{\text{ФХС}}$ возрастает и достигает примерно 10% при наименьших исследованных r_i компонентов, то есть при малых r_i теория ФХС для $\chi_{кр}$ теряет свою применимость.

В рамках теории ФХС другой параметр критической точки — критическая концентрация — определяется формулой

$$\phi_{2кр} = [1 + (r_2/r_1)^{1/2}]^{-1}. \quad (2)$$

Эта формула правильно описывает экспериментальные данные только в частном случае симметричных смесей ($r_1 = r_2$) и не согласуется с экспериментом для несимметричных смесей (рис. 2). Экспериментальные данные хорошо описываются зависимостью

$$\phi_{2кр} = s [1 + (r_2/r_1)^{1/2}]^{-1} + (1 - s)/2,$$

где наклон s отличен от 1 (как в формуле (2)), и составляет $0,335 \pm 0,032$.

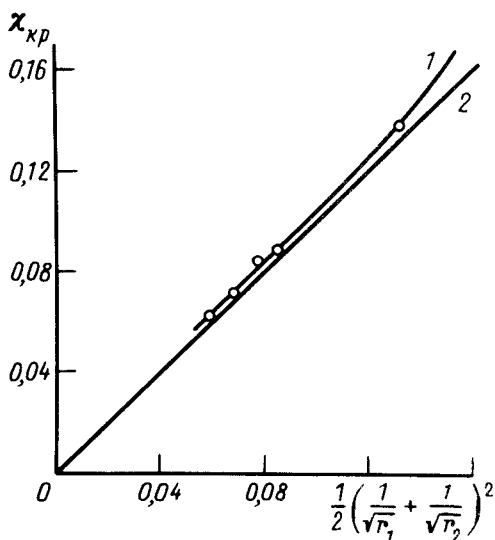


Рис.1

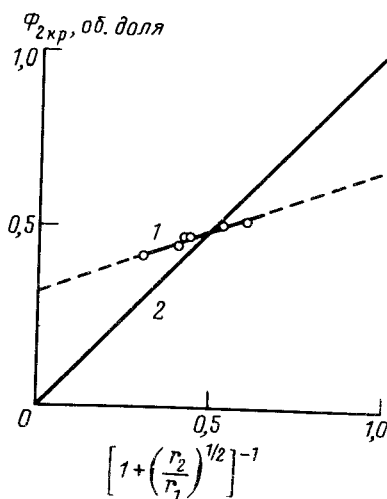


Рис.2

Рис. 1. Зависимости $\chi_{кр}^{\text{эфф}} - 1$ и $\chi_{кр}^{\text{ФХС}}$ (уравнение 1) — 2 от степеней полимеризации

Рис. 2. Зависимости критической объемной доли полиэтиленгликоля $\phi_{2кр} - 1$ и теоретической (формула 2) — 2

Причиной более слабой, чем предсказывает теория, зависимости критической концентрации от степеней полимеризации полимеров является по-видимому полярность компонентов, а также способность концевых групп к образованию водородных связей. Критическая концентрация в этом случае должна определяться в большей степени сильным межмолекулярным взаимодействием, чем длинами цепей, в результате чего зависимость от длины цепи ослабляется.

Теория ФХС не учитывает корреляционных эффектов, возникающих при сильном межмолекулярном взаимодействии, и поэтому не может правильно описать зависимости критической концентрации от r_i . Таким образом, требуется дальнейшее развитие теории с учетом корреляционных эффектов, в особенности для коротких цепей с энергетически выделенными концевыми группами.

Литература

1. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987.
2. Sanchez I.C. Polymer Phase Separation. In: Encyclopedia of Physical Science and Technology. 1987, II, 5.
3. Van der Haegen R, et al. Pure and Appl. Chem., 1989, 61, 159.
4. Huggins M.L. J. Chem. Phys., 1941, 9, 440.

5. *Flory P.* J. Chem. Phys. , 1942, 10, 51.
6. *Scott R.L.* J. Chem. Phys., 1949, 17, 279.
7. *Sariban A. et al.* Phys. Rev. B, 1987, 35, 6873.
8. *Sariban A., Binder K.* J. Chem. Phys., 1987, 86, 5853.
9. *Комаричева Л.И., Шибанов Ю.Д.* Высокомолек. соед., 1988, А30, 1436.
10. *Де Жен П.* Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982, с. 117.

Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л.Я.Карпова

Поступила в редакцию
14 марта 1990 г.
